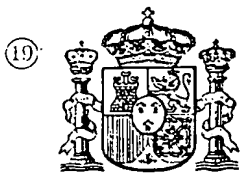


AB



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 128 961**
 ⑫ Número de solicitud: 9602685
 ⑬ Int. Cl.⁶: C01B 37/02
 C01B 39/48
 B01J 29/70

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

<p>⑭ Fecha de presentación: 18.12.96</p> <p>⑮ Fecha de publicación de la solicitud: 16.05.99</p> <p>⑯ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: 16.05.99</p>	<p>⑰ Solicitante/s: Universidad Politécnica de Valencia Camino de Vera, s/n Valencia, ES</p> <p>⑱ Inventor/es: Villaescusa Alonso, Luis Angel; Cambor Fernández, Miguel Angel y Corma Canós, Avelino</p> <p>⑲ Agente: No consta</p>
---	--

⑳ Título: **Zeolita ITQ-4.**

㉑ Resumen:
 Zeolita ITQ-4.
 La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica denominado ITQ-4, al procedimiento de su preparación y a su utilización en procesos de separación y transformación de compuestos orgánicos.
 En estado calcinado y anhidro, la composición química del material corresponde a la fórmula empírica:

$$x(M_{1/n}XO_2):yYO_2:SiO_2,$$

donde x posee un valor inferior a 0,15 pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser igual a cero; M es H⁺ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico de estado de oxidación +3 (Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V). Cuando x=0 e y=0 el material puede describirse como una nueva forma polimórfica de la sílice de carácter microporoso. El material de esta invención se caracteriza también por su patrón de difracción de rayos X característico y sus propiedades microporosas.
 El proceso de preparación se caracteriza por el uso de uno o varios aditivos orgánicos a una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.

ES 2 128 961 A1

DESCRIPCION

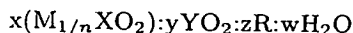
Zeolita ITQ-4.

Campo de la técnica

Materiales cristalinos microporosos.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros TO_4 (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga,...) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



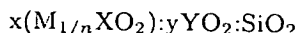
donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si, y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

Descripción de la invención

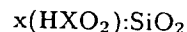
La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-4, a su método de obtención y a sus aplicaciones.

Tal material se caracteriza por su composición química y por su patrón de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-4 puede representarse mediante la fórmula empírica

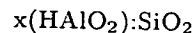


en la cual \underline{x} posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero, \underline{y} tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento

químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V). El catión M puede en general ser intercambiado por otros cationes inorgánicos u orgánicos mono-, di- o trivalentes mediante procedimientos bien establecidos para este tipo de materiales zeolíticos (por ejemplo, poniendo en contacto el material con una disolución que contiene el ión que se quiere introducir en la zeolita y calentando la mezcla). Cuando $\underline{x}=0$ e $\underline{y}=0$ el material puede ser descrito como una nueva forma polimórfica de la sílice (SiO_2) caracterizada por su carácter microporoso. En una forma preferida de la de la presente invención, ITQ-4 tiene la composición, en estado calcinado y anhidro



donde X es un elemento trivalente y x posee un valor inferior a 0.1 y puede ser igual a cero, en cuyo caso el material puede ser descrito mediante la fórmula SiO_2 . Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH (silanoles). Estos defectos no han sido incluidos en las fórmulas empíricas anteriores. En una forma preferida de la presente invención, ITQ-4 presenta una muy baja concentración de este tipo de defectos (concentración de silanoles inferior al 15 % con respecto al total de átomos de Si, preferiblemente inferior al 6 %, medido por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si en ángulo mágico). Cuando ITQ-4 se sintetiza con Al y Si el material en su forma calcinada y anhidra presenta la composición



donde x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero, y donde el catión H puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.

El patrón de difracción de rayos X de ITQ-4 tal y como se sintetiza obtenido por el método de polvo utilizando una rendija divergencia fija se caracteriza por los siguientes valores de espaciados interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0):

TABLA I

d(Å)	$I/I_0(\%)$
10.73	100
9.08	4
6.54	8
6.50	3
5.81	3
5.52	5
5.39	10
5.24	1
4.98	1
4.66	17
4.56	2
4.54	2
4.33	71
4.13	21
4.08	36

TABLA I (Continuación)

d(Å)	I/I ₀ (%)
3.76	21
3.74	16
3.67	2
3.60	6
3.57	6
3.52	5
3.43	16
3.35	20
3.27	3
3.23	4
3.15	7
3.092	3
3.054	4
3.039	7
2.977	3
2.928	2
2.908	2
2.877	1
2.823	6
2.801	1
2.777	3
2.698	5
2.647	5
2.594	2
2.551	4
2.524	3
2.499	4
2.475	2
2.442	6
2.368	1
2.335	1
2.277	1
2.250	1
2.233	2

TABLA II

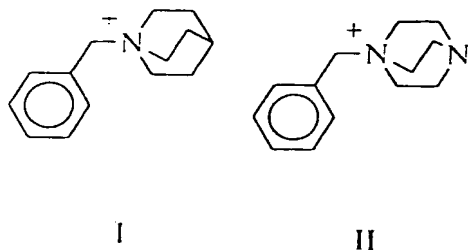
d(Å)	I/I ₀ (%)
10.78	100
9.08	8
7.67	<1
7.45	1
6.72	2
6.52	2
6.44	3
5.82	4
5.53	<1
5.41	1
5.26	<1
4.91	<1
4.66	2
4.55	<1
4.36	8
4.29	4
4.15	2
4.10	5
3.77	1
3.73	3
3.67	<1
3.61	1
3.58	1
3.52	1
3.40	3
3.37	4
3.27	1
3.23	<1
3.16	2
3.72	<1
3.036	1
2.979	<1
2.908	<1
2.831	1
2.769	1
2.710	1
2.644	<1
2.579	<1
2.537	1
2.485	<1
2.455	1
2.361	<1
2.340	<1

Las posiciones e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material (el patrón representado en la Tabla I se refiere al material cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio, SiO₂ y sintetizado usando un catión de amonio cuaternario como agente director de estructura). Las intensidades relativas pueden estar también afectadas por fenómenos de orientación preferente de los cristales, producidos en la preparación de la muestra, mientras que la precisión en la medida del espaciado interplanar depende de la calidad de alineamiento del goniómetro. Además, la calcinación da lugar a cambios significativos en el patrón de difracción de rayos X, debido a la eliminación de compuestos orgánicos retenidos durante la síntesis en los poros de la zeolita, por lo que en la Tabla II se representa el patrón de difracción de ITQ-4 calcinada de composición SiO₂.

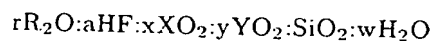
Tal patrón de difracción de rayos X presenta cierta semejanza al de la zeolita llamada SSZ-42 (PCT/US95/01412) lo que sugiere cierto parecido estructural o incluso isomorfismo de ambos materiales. Sin embargo, estos materiales se diferencian claramente en cuanto a su composición química y modo de preparación. La composición química de ITQ-4, caracterizada por una alta re-

lación $(Si+Y)/X$ (donde Y es un elemento tetravalente diferente del Si y X el elemento trivalente de la red cristalina) distingue el material de la presente invención de la SSZ-42 y le proporciona sus características fisicoquímicas especiales. Así, ITQ-4 se caracteriza por poseer una relación $(Si+Y)/X$ superior a 5, en la que el elemento X puede estar constituido exclusivamente por Al, y por su baja concentración de defectos de conectividad (<15 %, preferiblemente <10 %, más preferiblemente <5 %). Además, ITQ-4 puede ser sintetizada sin Al, u otro elemento con estado de oxidación +3, en cuyo caso ITQ-4 es una nueva forma polimórfica de la sílice, de naturaleza microporosa. En cambio, la síntesis de SSZ-42 requiere la presencia de un elemento en estado de oxidación +3, típicamente Boro, y al menos la mitad de este elemento ha de ser B (PCT/US95/01412).

La presente invención se refiere también al método de preparación de ITQ-4. Este comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 (como, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice soloidal, sílice amorfa), un catión orgánico en forma de hidróxido, preferentemente hidróxido de N-bencilquinuclidinio (N-bencil-1-azonio-biciclo [2,2,2] octano, $C_{14}H_{20}N^+$, I) o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano ($C_{13}H_{19}N_2^+$, II), ácido fluorhídrico y agua. Alternativamente, es posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro) y sustituir el ácido fluorhídrico por una sal de fluor, preferentemente NH_4F . La mezcla de reacción se caracteriza por su pH relativamente bajo, $pH < 12$, preferiblemente $pH < 11$, pudiendo ser asimismo neutro o ligeramente ácido.



Opcionalmente es posible adicionar una fuente de otro elemento tetravalente Y y/o trivalente X, preferentemente Ti o Al. La adición de este elemento puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento. En ocasiones puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación cristales de ITQ-4 (0,01 a 15 % en peso con respecto al total de sílice añadida, preferentemente 0,05 a 5 %) como promotores de la cristalización (sembrado). La composición de la mezcla de reacción en forma de óxidos responde a la fórmula general



donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al; Y es uno o varios elementos

tetravalentes. R es un catión orgánico, preferiblemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano, y los valores de r , a , x , y y w están en los rangos

5 $r=0.1-2.0$, preferiblemente 0.4-1.5

$a=0-2$, preferiblemente 0.2-0.75

$x=0-0.2$

$y=0-0.1$

10 $w=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

La composición química de la mezcla de reacción puede expresarse también en forma de relaciones molares, en cuyo caso esta composición está comprendida dentro de los rangos

15 $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$

$ROH/SiO_2=0.05-1.0$, preferiblemente 0.2-0.75

$F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-0.75

$YO_2/SiO_2=0-0.1$

20 $H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

que, en el caso de que el elemento trivalente sea exclusivamente aluminio y el tetravalente exclusivamente silicio puede expresarse como

25 $Al_2O_3/SiO_2=0-0.1$

$ROH/SiO_2=0.05-0.1$, preferiblemente 0.2-0.75

$F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-0.75

30 $H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

Cuando en la preparación del material se utiliza únicamente silicio como elemento tetravalente y no se añade ningún elemento trivalente, la composición de la mezcla de reacción está definida por los rangos

35 $ROH/SiO_2=0.05-0.1$, preferiblemente 0.2-0.75

$F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-0.75

40 $H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

y, en el caso de que no se añada ningún elemento trivalente pero como elementos tetravalentes se use. Si más otro elemento Y, la composición está definida por los rangos

45 $ROH/SiO_2=0.05-1$, preferiblemente 0.2-0.75

$F^-/Si=0-2$, preferiblemente 0.2-0.75

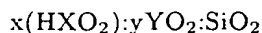
$YO_2/SiO_2=0-0.1$

50 $H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla y la temperatura del tratamiento está comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido y se seca. La posterior calcinación a temperaturas entre 400 y 650°C, preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocultos en la zeolita y deja libres los canales zeolíticos.

Este método de síntesis de la zeolita ITQ-4 tiene la particularidad de que no requiere la introducción en el medio de reacción de cationes alcalinos. Como consecuencia el catión orgánico R es el único catión que compensa cargas de red cuando la zeolita contiene un elemento trivalente

en su red cristalina. Por tanto, una simple calcinación para descomponer el catión orgánico deja a la zeolita en forma ácida, sin necesidad de recurrir a procesos de intercambio catiónico. Además, la ausencia de cationes alcalinos en la mezcla de reacción permite sintetizar el material conteniendo elementos como el Ti(IV), que no sería posible introducir en la red en presencia de estos cationes (ver, por ejemplo, M.A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, vol. 13, 82-87, 1993). La ausencia de cationes alcalinos en la mezcla de reacción está exclusivamente limitada por la posible presencia de impurezas en los reactivos. El material una vez calcinado responde, por tanto, a la fórmula general



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4.

La zeolita objeto de la presente invención puede ser utilizada en diferentes procesos de separación de hidrocarburos y como catalizador en procesos de craqueo (aditivo de catalizadores de craqueo en proporciones entre un 2 y un 30 % en peso), hidrocrqueo, hidrocrqueo suave, isomerización de olefinas (por ejemplo, isomerización de buteno a isobuteno y de penteno a isopenteno), en alquilación de isobutano con buteno y de aromáticos (tales como benceno, naftaleno y bifenilo) con olefinas ligeras (por ejemplo, $\text{C}_2\text{-C}_4$), en forma de catalizador bifuncional con un metal del grupo VIII en procesos de isomerización de n-alcenos ligeros (por ejemplo C_5 a C_7) y en procesos de oxidación catalítica selectiva utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos (como, por ejemplo, hidroxilación de aromáticos, epoxidación de olefinas, oxidación de alcanos y alcoholes, amoximación de cetonas, oxidación de sulfuros y sulfóxidos orgánicos).

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de N-bencilquinuclidinio.

En un matraz de 500 ml se introducen 15,05g de clorhidrato de quinuclidina (Aldrich), 274,74g de CHCl_3 (SDS, grado síntesis) y 42,66g de carbonato potásico sesquihidrato (99 %, Aldrich). Sobre esta mezcla se añade con agitación, gota a gota y en baño de hielo, 38,12g de cloruro de bencilo (99 % Aldrich). Después de dos días de agitación a temperatura ambiente se filtra y el líquido se evapora en un rotavapor. Después de lavar el sólido obtenido con acetato de etilo y secarlo, se obtienen 22,98g de un sólido cuyo espectro de resonancia magnética nuclear en CDCl_3 indica que es el producto de sustitución nucleofílica, es decir, cloruro de N-bencilquinuclidinio, con una molécula de agua de cristalización, lo que concuerda con su análisis químico (65,85 %C, 5,51 %N, 8,69 %H; Teórico 65,75 %C, 5,48 %N, 8,61 %H).

La forma hidróxido del agente director de estructura se obtiene mediante intercambio anió-

co usando una resina Dowex 1 (Sigma) previamente lavada con agua destilada hasta $\text{pH}=7$. A una disolución de 19,57g del producto anterior en 131,44g de agua se le añade 150,38g de resina y se deja en agitación unas 12 horas. Después de filtrar la resina se valora la disolución con HCl (aq.), usando fenolftaleína como indicador, encontrándose una eficiencia en el intercambio del 96,4 %. Esta disolución puede concentrarse en el rotavapor para su utilización en síntesis de ITQ-4, y su concentración final se obtiene mediante una nueva valoración.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-4 puramente silíceo, utilizando hidróxido de N-bencilquinuclidinio como agente orgánico director de estructura.

A 42,46g de una disolución conteniendo 1,4 moles de N-bencilquinuclidinio por 1000g, obtenida de la forma descrita en el ejemplo 1, se le añade 24,59g de tetraetilortosilicato (TEOS) y se agita, permitiéndose la evaporación del etanol producido en la hidrólisis del TEOS, junto con algo de agua. Tras 8 horas de agitación (pérdida de peso 31,93g) se añaden 10,13g de agua y 2,46g de HF (aq.) (48 %, Aldrich). La pasta obtenida se introduce en un autoclave recubierto internamente de politetrafluoretileno y permanece a 150°C y en rotación (60rpm) durante 13 días. Entonces, el autoclave se enfría, el contenido se filtra y el sólido se lava con agua y se seca a 100°C . Su patrón de difracción de rayos X se recoge en la Tabla 1. Después de calcinar a 580°C el sólido blanco obtenido presenta el difractograma de la Tabla 2. El análisis químico del material calcinado por espectroscopía de absorción atómica revela, dentro de los límites de detección de la técnica y el error experimental, que el producto obtenido es sílice (SiO_2). Medidas de espectroscopía MAS RMN de ^{29}Si indican que el material calcinado contiene una muy baja proporción de defectos de conectividad, como se deduce de la relación SiOH a Si total (calculada como el cociente entre el área del pico centrado a ≈ 101 ppm y el área total de todos los picos). Medidas de adsorción de N_2 indican un área superficial de $433 \text{ m}^2/\text{g}$ (método B.E.T) y un volumen de microporo de 0.22 cc/g .

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-4 conteniendo silicio y aluminio en su composición.

A 22,03g de disolución de N-bencilquinuclidinio en forma hidróxido (1,2 moles de OH^- por 1000g de disolución) se le añade 10,42g de TEOS y 0,21g de isopropóxido de aluminio (98 %, Aldrich) y se agita permitiéndose la evaporación del isopropanol producido (junto con algo de agua). Al cabo de tres horas (pérdida por evaporación 10,86g) se añaden 1,049 de HF (48 % aq.). La pasta obtenida se introduce en autoclaves recubiertos internamente de politetrafluoretileno, que se mantienen a 150°C en rotación (60rpm) durante 31 días. Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo anterior y se obtiene un sólido blanco de alta cristalinidad cuyo difractograma de rayos X de polvo es esencialmente coincidente con el de la Tabla 1 (en su forma original) y el de la Tabla 2 (en su forma calcinada).

El análisis químico de la muestra calcinada revela una relación Si/Al=43,2.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el uso de semillas en la preparación de ITQ-4 conteniendo silicio y aluminio en su composición.

Se usó la misma composición y procedimiento que en el ejemplo anterior, pero se añadieron 0.18g del sólido obtenido en el ejemplo 2 como promotores de cristalización (siembra). Al cabo de 7 días de calentamiento a 150°C se obtiene ITQ-4 de alta cristalinidad y relación Si/Al=58.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-4 con alto contenido en Al.

Se disuelve 0,26 g de aluminio metálico (Merck) en 81.13g de disolución de template preparado según el procedimiento del ejemplo 1 (concentración 1,0 moles en 100g de disolución). A continuación se añade 30,08g de TEOS y se agita permitiéndose la evaporación de etanol y agua. Al cabo de 12 horas (pérdida de masa por evaporación 47,08g) se añaden 3,00g de HF (48 % aq.) y se calienta la mezcla en autoclaves recubiertos internamente de politetrafluoretileno a 175°C en rotación (50rpm) durante 22 días. Se procesa la mezcla como en los ejemplos anteriores y se obtiene ITQ-4 de alta cristalinidad y relación Si/Al=20,0.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

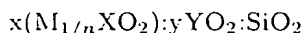
55

60

65

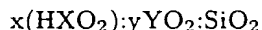
REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y II para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente y con una composición química en el estado calcinado y anhidro, que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



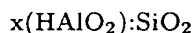
en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$, X es un elemento químico con estado de oxidación $+3$ (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación $+4$ (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

2. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual X es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr,...), Y es un elemento tetravalente diferente del Si (Ti, Ge, V,...), x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero, y posee un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero, y donde el catión H^+ puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.

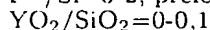
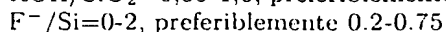
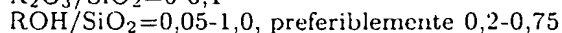
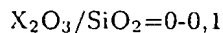
3. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero y donde el catión H^+ puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.

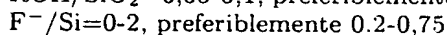
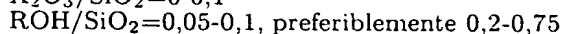
4. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse como SiO_2 .

5. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano), una fuente de fluor F^- , una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos



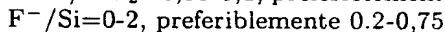
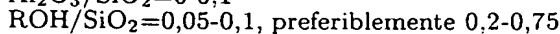
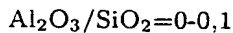
$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

6. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos



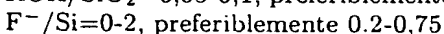
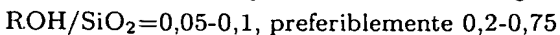
$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

7. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 3 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano), una fuente de aniones fluoruro, una fuente de Al y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos



$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

8. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 4 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano), una fuente de aniones fluoruro y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos



$H_2O/SiO_2=3-100$, preferiblemente 5-50, más preferiblemente 7-50.

9. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 2 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , un catión orgánico R^+ (preferentemente N-bencilquinuclidinio o N-bencil-1-azonio-4-azabicyclo [2,2,2] octano), una fuente de anión fluoruro, una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de

reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0,05-1$, preferiblemente $0,2-0,75$

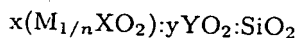
$\text{F}^-/\text{Si} = 0-2$, preferiblemente $0,2-0,75$

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0,1$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3-100$, preferiblemente $5-50$, más preferiblemente $7-50$.

10. Un método de síntesis del material cristalino de las reivindicaciones 1-4 de acuerdo con las reivindicaciones 5-9 en el que el catión orgánico es añadido en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro, y el anión fluoruro es añadido en forma de ácido fluorhídrico o de una sal, preferiblemente fluoruro amónico, de manera que el pH de la mezcla es igual o inferior a 12, preferiblemente inferior a 11 y puede ser incluso neutro o ligeramente ácido.

11. Un método de síntesis de un material cristalino microporoso de acuerdo con la reivindicación 10 y anteriores, en el que tal material cristalino posee un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y II para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente, y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,15, pudiendo ser igual a cero, y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H^+ o un catión inorgánico de carga $+n$, X es un elemento químico con estado de oxidación $+3$ (como, por ejemplo, Al , Ga , B , Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación $+4$ (como, por ejemplo, Ti , Ge , V).

12. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento

de las reivindicaciones 5-10 donde a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino (preferentemente con las características del material de las reivindicaciones 1-4 y 11) como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango $0,01$ a 15% en peso con respecto al total de sílice añadida, preferentemente $0,05$ a 5% .

13. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 y 12 donde la mezcla de reacción está esencialmente libre de cationes alcalinos, siendo la única limitación a esta condición el posible contenido en impurezas alcalinas de los reactivos empleados.

14. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-3 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5, 6, 7, 9, 10 y 12, donde se introduce una fuente de un elemento tetravalente distinto al Si o de un elemento trivalente en una etapa intermedia durante el calentamiento de la mezcla de reacción.

15. Uso del material cristalino microporoso de las reivindicaciones 1-4 y 11 en procesos de separación de hidrocarburos y como catalizador en procesos de craqueo (aditivo de catalizadores de craqueo en proporciones entre un 2 y un 30% en peso), hidrocrqueo, hidrocrqueo suave, isomerización de olefinas (por ejemplo, isomerización de buteno a isobuteno y de penteno a isopenteno), en alquilación de isobutano con buteno y de aromáticos (tales como benceno, naftaleno y bifenilo) con olefinas ligeras (por ejemplo, $\text{C}_2\text{-C}_4$), en forma de catalizador bifuncional con un metal del grupo VIII en procesos de isomerización de n -alcanos ligeros (por ejemplo C_5 a C_7) y en procesos de oxidación catalítica selectiva utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos (como, por ejemplo, hidroxilación de aromáticos, epoxidación de olefinas, oxidación de alcanos y alcoholes, amoximación de cetonas, oxidación de sulfuros y sulfóxidos orgánicos).

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 128 961

⑫ N.º solicitud: 9602685

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.96

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C01B 37/02, 39/48, B01J 29/70

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9522507 A (CHEVRON U.S.A. INC) 24.08.1995, páginas 9-18.	1-12,15
A	EP 159847 A (MOBIL OIL CORPORATION) 30.10.1985, todo el documento.	1,3,5,7, 10,15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.04.99

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: 2 128 961 A1

⑫ Número de solicitud: 9602685

⑬ Int. Cl.⁶: C01B 37/02

C01B 39/48

B01J 29/70

CORRECCION DE ERRATAS DE FOLLETO DE PATENTE

Pág./INID	Omisión	Corrección
	Segundo solicitante C.S.I.C.	Incluir segundo solicitante C.S.I.C.